

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-291668

(43)Date of publication of application : 18.12.1987

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
G03G 9/08

(21)Application number : 61-135816

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 11.06.1986

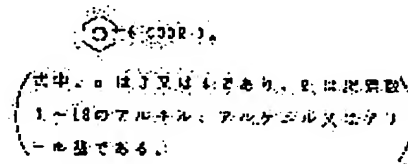
(72)Inventor : NISHIKAWA HIDEYO
TANAKA SHINGO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce effect of circumstantial humidity and to enhance durability by incorporating a positive electrification controller in a specified thermoplastic polyester resin having at least one kind of trivalent or higher polyvalent polyfunctional compound as structural units.

CONSTITUTION: The thermoplastic polyester resin having at least one kind of trivalent or higher valent polyfunctional compound as the structural units, and an acid value of $\leq 5\text{mgKOH/g}$, and a hydroxyl value of $\leq 60\text{mgKOH/g}$ contains the positive electrification controller. As the polyol monomers to be used for constituting the polyester, ethylene glycol as well as trivalent and higher polyvalent monomers are enumerated. As the polybasic acid monomers to be used, a combination of those containing the monomer represented by the formula shown on the right (n being 3 or 4 and R being $1\text{W}18\text{C}$ alkyl, alkenyl, or aryl), preferably, in an amount of $2\text{W}50\text{mol\%}$ of the total structural acid units, thus permitting image stability to be ensured even under high temperature and high humidity and under low temperature and low humidity.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-291668

⑤ Int. Cl.⁴
G 03 G 9/08識別記号
3 3 1
3 5 1庁内整理番号
7381-2H
7381-2H

④ 公開 昭和62年(1987)12月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑬ 発明の名称 電子写真用現像剤組成物

⑭ 特 願 昭61-135816

⑮ 出 願 昭61(1986)6月11日

⑯ 発 明 者 西 川 英 世 和歌山市西浜1450 花王水軒社宅332号
⑯ 発 明 者 田 中 新 吾 和歌山市西浜1450 花王水軒社宅424号
⑰ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
⑱ 代 理 人 弁理士 古 谷 馨

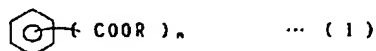
明 細 書

1. 発明の名称

電子写真用現像剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. 熱可塑性樹脂を必須成分とする電子写真用現像剤組成物に於いて、熱可塑性樹脂が3価以上の多官能化合物の少なくとも1種を構成単位として有する、酸価5 KOHmg/g 以下、水酸基価60 KOHmg/g 以下のポリエステルであり、且つ正の荷電制御剤を含む事の特徴とする電子写真用現像剤組成物。
2. 熱可塑性樹脂がビスフェノールAアルキレンオキシサイド付加物であるジオール成分と、次式(1)



(式中、n は3又は4であり、R は炭素数1~18のアルキル、アルケニル又はアリール基である。)

で示される化合物とを必須の構成単位として

有するものである特許請求の範囲第1項記載の電子写真用現像剤組成物。

3. 式(1)で表される化合物の配合割合が酸成分の構成単位中2~50モル%である特許請求の範囲第2項記載の電子写真用現像剤組成物。
4. 熱可塑性樹脂が、高化式フローテスターによる軟化温度が90℃~150℃、流出開始温度と軟化温度との温度差が15℃~50℃のポリエステルである特許請求の範囲第1項記載の電子写真用現像剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷などにおける静電荷像を現像する為の現像剤組成物に関し、更に詳しくは正帯電性の現像剤組成物に関するものである。

(従来技術及び問題点)

従来電子写真法としては、米国特許第2297691号、第2357809号明細書等に記載されている如

く、光導電性絶縁層を一様に帯電させ、次いでその層を露光せしめ、その露光された部分上の電荷を消散させる事によって電気的な潜像を形成し、更に該潜像にトナーと呼ばれる着色された電荷をもった微粉末を付着せしめる事によって可視化させ（現像工程）、得られた可視像を転写紙等の転写材に転写せしめた後（転写工程）、加熱、圧力或いはその他適当な定着法によって永久定着せしめる（定着工程）工程からなる。

この様にトナーは単に現像工程のみならず、転写工程、定着工程の各工程に於いて要求される機能を備えていなければならない。

所で、近年電子写真方式を用いた、複写機、プリンター等の感光体として、従来の無機系（アモルファスセレン合金、硫化カドミウム等）以外に有機系の感光体を用いたものが増加して来ている。これは、有機系感光体の作製の容易さ、コストの安さ、無害性等によるものである。

そして、有機系の感光体の大部分はその性質上トナーとして正の荷電性を有する物が必要で

あり、また、無機系感光体を使用していても反転現像を行うレーザービームプリンター等の増加により、高性能な正荷電性トナーの開発が切望されている。

従来この種のトナーとしては、荷電的にほぼ中性に近いスチレン-アクリル共重合体に代表されるビニル系樹脂やエポキシ樹脂をバインダーとし、そのトナー粒子中に着色剤、荷電制御剤等を添加したものが、製造上の容易さ等の理由により使用されてきた。これらの樹脂をバインダーとして用いたトナーは、使用されている樹脂の性質上、トナーとしての重要な要求特性である耐オフセット性、耐ブロッキング性、低温定着性、耐塩化ビニル移行性等、全て満足するものは得られていない。

即ち、スチレン-アクリル共重合体に代表されるビニル系樹脂の場合、耐オフセット性を向上しようとすれば、樹脂の軟化点や架橋密度を上げざるをえなくなり低温定着性が犠牲となる。また逆に低温定着性を追求すれば耐オフセット

性、耐ブロッキング性に支障を来す様になる。また、スチレン-アクリル共重合体の溶解度パラメーターが、塩化ビニル等に含まれている可塑剤（ジオクチルフタレート等）の溶解度パラメーターと近い為に、可塑剤のトナー側への移行が起こり、塩化ビニルシート等に保存されているコピー画像の汚染原因となっている。

エポキシ樹脂を用いた場合、耐塩化ビニル移行性はあるが、単独では耐オフセット性、低温定着性の向上は非常に難しく、特にヒートロールタイプの定着機を用いた装置では使用に耐えない。

これらの欠点に対しては、従来より改良が試みられているが、根本的な解決には到っていない。

一方、分子量分布が広く、耐オフセット性、低温定着性、耐ブロッキング性、耐塩化ビニル移行性等の要求特性をバランス良く満たすバインダー樹脂としてポリエステルが注目されている。ここでポリエステルの荷電性とその酸価と

の関係を見た場合ほぼ比例関係にあり、酸価が高くなれば、樹脂の負の荷電性も大きくなる事がわかっている。特開昭57-37353号、特開昭57-109825号公報等に記載されているポリエステルは架橋構造をもち、比較的高めの酸価を有しているため荷電制御剤を使用しなくても十分な負の荷電性をもつ優れたバインダー樹脂である。

しかしこれらの架橋タイプのポリエステルを正の荷電性をもつトナー用バインダー樹脂に用いようとするれば、樹脂そのものの負の荷電性の強さの為に、正の荷電性を付与する為には多量の正の荷電制御剤を配合しなければならない等の対策が必要となる。一般に正の荷電制御剤としてはニグロシン染料などが知られているが、多量に用いた場合トナーの主成分を構成するバインダー樹脂との相溶性が悪く、トナー粒子が現像器内で長時間混合されると、粒子の破壊が起こり、単にニグロシン等が分散されている場合にはニグロシン等を含まない逆（負）極性の

粒子が生成し、画像信号の無い所にもトナーが付着するいわゆる地カブリ現象が発生する。また、多量のニグロシン染料等を用いると、親水性を有するため環境の湿度により帯電量に変化し、画質が低下する。またニグロシン系の染料は一般に着色が強く、カラートナーに不適合である等の欠点がある。

また一方、複写機の汎用性が高まるにつれ苛酷な条件に、例えば高温高湿又は低温低湿の条件下に設置される事が多く、その様な苛酷な条件に於いても通常の環境に於けると同様の鮮明な画像が得られる事が必要不可欠となっている。

しかるにトナーは通常の条件下では好ましい帯電量また絶縁抵抗等、好ましい電気的特性を有しているにも拘らず、高温多湿又は低温低湿下ではそれらが大きく変動し結果的に画像の劣化が生じる事が少なくない。例えば低温低湿下では画像濃度が低下し逆に高温高湿下では画像濃度が高くなり、著しい場合には黒ベタ部の殆どが白抜けとなる現象が発生する。ポリマー末

端に親水性であるカルボキシル基、ヒドロキシル基をもっているポリエステルでは、それらの濃度、即ち酸価、水酸基価が高すぎると上記の様な環境の影響を受けやすい場合もある。

従ってあらゆる環境下にて通常の環境条件と全く変わらない鮮明な画像が得られるトナーが要求されている。

(発明の目的)

本発明は以上の様な背景のもとになされたものであって、その目的は電子写真用現像剤において、中性に近い荷電性を有するトナーバインダー樹脂を用いて、鮮明でカブリのない画像を形成するトナーを提供することであり、更に詳細には上述した欠点を改良した環境の湿度の影響が極めて小さく、耐久性に優れた正の荷電性を有するトナーを提供する事にある。

本発明の他の目的は、ヒートローラー定着方式に於いてオフセット防止液を塗布する事なくオフセットが防止され、且つより低い定着温度で定着できる現像剤を提供する事にある。

本発明の他の目的は、ヒートローラー定着方式に於いてオフセット防止剤を添加する事なくオフセットが防止され、且つより低い定着温度で定着できる現像剤を提供する事にある。

本発明の他の目的は、フラッシュ定着法やオープン定着法に於いてより短時間でまた低エネルギーで定着できる現像剤を提供する事にある。

本発明の他の目的は、流動性が良く、ブロッキングの生じない且つ寿命の長い(劣化し難い)現像剤を提供する事にある。

本発明の他の目的は、現像剤製造時に混練性、粉砕性の良い現像剤を提供する事にある。

本発明の他の目的は、塩化ビニル等のシートやファイルと接触しても画像が汚染されない現像剤を提供する事にある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は前記の目的を達成する為鋭意研究の結果本発明に到達した。

即ち本発明は、熱可塑性樹脂を必須成分とする電子写真用現像剤組成物に於いて、熱可塑性

樹脂が3価以上の多官能化合物の少なくとも1種を構成単位として有する、酸価5 KOHmg/g以下、水酸基価60 KOHmg/g以下のポリエステルであり、且つ正の荷電制御剤を含む事を特徴とする電子写真用現像剤組成物に係わるものである。

本発明におけるポリエステルの構成しているモノマーのうちアルコールモノマーとしては、3価以上の多官能モノマーも含めて、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール等のジオール類、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA等のビスフェノールAアルキレンオキシド付加物、その他の二価のアルコール、又はソルビトール、1,2,3,6-ヘキサンテトラール、1,4-ソルビタン、

ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、ジグリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、その他の三価以上の多価アルコールを挙げることができる。

これらのモノマーのうち特に、ビスフェノールAアルキレンオキシド付加物を主成分モノマーとして用いた系が良好な結果を示した。

ビスフェノールAアルキレンオキシド付加物を構成モノマーとして用いた場合、ビスフェノールA骨格の性質上比較的高めのガラス転移点のポリエステルが得られ、耐ブロッキング性が良好となる。また、ビスフェノールA骨格の両側のアルキル基の存在がポリマー中でソフトセグメントとして働き低温定着性が良好となる。

本発明に於けるポリエステルを構成している

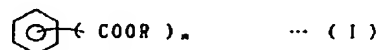
モノマーのうち、酸モノマーとしては3価以上の多官能モノマーも含めて、例えばマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、又はn-ドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸等のアルケニルコハク酸類もしくはアルキルコハク酸類、これらの酸の無水物、アルキルエステル、その他の二価のカルボン酸、そして1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、エンボール三量体酸、及びこれらの無水物、アルキルエステル、アルケニルエステル、アリールエステル、その他の三価以上の

カルボン酸を挙げることができる。

ここで述べているアルキル、アルケニル又はアリールエステルの具体例としては、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸を例に取れば、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリメチル、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリエチル、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリn-ブチル、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリエチル、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリイソブチル、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリn-オクチル、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリ2-エチルヘキシル、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリベンジル、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリス(4-イソプロピルベンジル)等がある。

これらのモノマーのうち3価以上のカルボン酸又はその無水物を多量に用いた場合、酸価を5 KOHmg/g 以下に保持しようとするれば、樹脂製造時に、ゲル化等の危険性が生じ、注意を要する。

また、これらのモノマーのうち、特に次式(1)



(式中、n は3又は4であり、R は炭素数1~18のアルキル、アルケニル又はアリール基である。)

で表されるモノマーを併用した系が良好な結果を示す。

(1) 式のモノマーはエステル交換反応により反応が進行するので、樹脂の酸価とは無関係に(即ち低酸価のままでも)高分子量化及び架橋構造の導入が出来るわけである。

(1) 式のモノマーの配合割合は酸成分の構成単位中2~50モル%が良好である。2モル%未満では十分な架橋構造が得られず、耐オフセット性が改善されなくなる。50モル%より多くなると樹脂製造時にゲル化等の危険性が生じる。

次に本発明における正の荷電性を持ったトナーに用いられるポリエステルは、その性質上、酸価を5 KOHmg/g 以下にする必要があり、5 KOHmg/gを超える場合は、樹脂そのものの負の荷電

性が強くなり使用が困難となる。

また水酸基価が60KOHmg/gを超える場合は必然的に低分子量となり耐オフセット性、耐ブロッキング性等に支障をきたす様になる。

次にトナーの重要な要求特性である熱特性を満たす為には、それに用いられる樹脂は、少なくとも1種の3価以上の多官能モノマーを用いて架橋構造とし、高化式フローテスター軟化点が90℃～150℃、流出開始温度と軟化点との温度差が15℃～50℃である事が好ましい(ここで用いた高化式フローテスターとは、樹脂等の熔融挙動が各温度で簡単に再現性良く測定出来、トナー用、バインダー樹脂の評価には非常に有効な装置である)。3価以上の多官能モノマー即ち架橋剤を用いなければ、耐オフセット性に支障をきたす。又、軟化点が90℃未満では耐オフセット性、耐ブロッキング性に、また150℃を超えると低温定着性に支障をきたす。また、同様に流出開始温度と軟化点との温度差が15℃未満では耐オフセット性、耐ブロッキング性に、

ブラック法、ファーンズブラック法、ランプブラック法等により製造される各種のカーボンブラック、カラートナーの場合銅フタロシアニン、モノアゾ系顔料(C.I. Pigment Red 5, C.I. Pigment Orange 36, C.I. Pigment Red 22)、ジスアゾ系顔料(C.I. Pigment Yellow 83)、アントラキノン系顔料(C.I. Pigment Blue 60)、ジスアゾ系顔料(Solvent Red 19)、ローグミン系染料(Solvent Red 49)等があり、これらを該熱可塑性樹脂と正の荷電制御剤と共にボールミル等により充分に均一分散した後、ニーダーにて熔融混練し冷却後粉碎し、平均粒径5～15μmの着色粉体即ちトナーとして使用される。乾式二成分系現像剤として該トナーを不定形キャリアー、フェライト系コートキャリアー、真球コートキャリアー等の磁性粉体と適量ブレンドし現像剤として用いられる。

また、現像機構上又は画像を向上せしめる目的の為、磁性微粉体をトナー中に含有せしめる事ができる。該磁性粉体としてはフェライト、

また50℃を超えると低温定着性に支障をきたす。

本発明に於ける正の荷電制御剤としては低分子化合物から高分子化合物(ポリマーも含む)まで特に制限はない。例えば、ニグロシン系の染料である「ニグロシンベースEX」、「オイルブラックBS」、「オイルブラックSO」(以上、オリエント化学社製)や、トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム化合物、アミノ基を有するビニル系ポリマー等が挙げられる。

本発明の電子写真用現像剤組成物中の正の荷電制御剤の含有量は熱可塑性樹脂100重量部に対し、0.1～8.0重量部が好ましく、更に好ましくは0.5～3.0重量部である。但し、正の荷電制御剤がアミノ基を有するビニル系ポリマーの場合はより多量に用いても差支えない。

本発明に於ける電子写真用現像剤は通常の方法によって製造される。

また、本発明に於いて使用する事のできる着色剤として例えば黒色トナーの場合サーマルブラック法、アセチレンブラック法、チャンネル

マグネタイト等強磁性を示す元素を含む合金あるいは化合物を挙げることができ、該磁性体は平均粒径0.05～1μmの微粉末の形で熱可塑性樹脂中に30～70重量%の量を分散せしめ用いる事ができる。

また、本発明に係るトナー中に含有される公知の特性改良剤として、オフセット防止剤、流動化剤等があるが、適宜用いても何ら本発明を阻害するものではない。

尚、本発明に於けるポリエステル樹脂の酸価、水酸基価はJIS K 0070の方法に準じて測定される。但し樹脂が溶媒に溶解し難い場合はジオキサン等の良溶媒を用いても差支えない。

また、本発明で使用している高化式フローテスターについてはJIS K 7210に概略が記載されているが、本発明では具体的に、高化式フローテスター軟化温度は第1図に示す如き、高化式フローテスター(島津製作所製)を用いて1cmの試料3を昇温速度6℃/minで加熱しながら、プランジャー1により20kg/cm²の荷重を与え、

直径1mm、長さ1mmのノズル4を押し出すようにし、これにより、第2図に示すような当該フローテスターのプランジャー降下量(流れ値) - 温度曲線を描きそのS字曲線の高さをhとするときh/2に対応する温度を軟化温度としたものであり、また流出開始温度は、樹脂が溶融し始めそれによりプランジャーが降下し始めた時の温度とした。

(実施例)

以下、本発明の実施例について述べるが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

尚、実施例に示す組成割合は特に明示しない限り重量部を表す。

製造例1(樹脂Aの製造)

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	740 g
ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	300 g
テレフタル酸ジメチル	466 g
イソドデセニル無水コハク酸	80 g
1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリn-ブチル	114 g

129.5℃で、流出開始温度98℃であった。

製造例3(樹脂Cの製造)

ポリオキシプロピレン(3,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	1224 g
テレフタル酸	398 g
n-ドデシル無水コハク酸	80 g
1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸テトラメチル	93 g

以上の物質を通常のエステル化触媒と共に製造例1と同様の装置、同様の処法にて反応を進めた。

得られた樹脂は、酸価3.5KOHmg/g、水酸基価43.0 KOHmg/g、高化式フローテスター軟化温度140.5℃で、流出開始温度108℃であった。

製造例4(樹脂Dの製造)

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	1050 g
イソフタル酸	374 g
1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリメチル	151 g
グリセリン	15 g

以上の物質を通常のエステル化触媒と共に製

以上の物質を通常のエステル化触媒と共にガラス製2ℓの4つ口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を取りつけ、電熱マントルヒーター中で窒素気流下、前半210℃で常圧、後半210℃で減圧にて攪拌しつつ反応を進めた。

得られた樹脂は、酸価2.3KOHmg/g、水酸基価28.0 KOHmg/g、高化式フローテスター軟化温度135.7℃で、流出開始温度102℃であった。

製造例2(樹脂Bの製造)

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	1050 g
フマル酸	298 g
1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリ2-エチルヘキシル	156 g
メチルヒドロキノン	0.5 g

以上の物質を製造例1と同様の装置を用い、前半185℃で常圧、後半210℃で減圧にて反応を進めた。

得られた樹脂は、酸価1.8KOHmg/g、水酸基価33.5 KOHmg/g、高化式フローテスター軟化温度

製造例1と同様の装置、同様の処法にて反応を進めた。

得られた樹脂は、酸価4.7KOHmg/g、水酸基価37.0 KOHmg/g、高化式フローテスター軟化温度135.7℃で、流出開始温度100℃であった。

製造例5(樹脂Eの製造、比較用)

製造例1の1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリn-ブチルを1,2,4-ベンゼントリカルボン酸58gに変えた以外は全く同様の処法にて反応を開始した。酸価を追跡しながら反応を進めたが、酸価が15KOHmg/g近くなると、樹脂の粘度が急激に高くなり、最終的にゲル化した。なお、念のため酸価を測定した所、13.0 KOHmg/gであった。

製造例6(樹脂Fの製造、比較用)

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン	1070 g
イソフタル酸	97 g
テレフタル酸ジメチル	470 g

以上の物質を通常のエステル化触媒と共に製造例1と同様の装置、同様の処法にて反応を進めた。

得られた樹脂は、酸価2.7KOHmg/g、水酸基価20.1 KOHmg/g、高化式フローテスター軟化温度138.8℃、流出開始温度115℃であった。

製造例7(樹脂Cの製造、比較用)

製造例2の1,2,4-ベンゼントリカルボン酸トリ2-エチルヘキシルを1,2,4-ベンゼントリカルボン酸55gに変えた以外は全く同様の処方にて反応を進めた。

得られた樹脂は、酸価19.5KOHmg/g、水酸基価37.2 KOHmg/g、高化式フローテスター軟化温度133.2℃、流出開始温度102℃であった。

実施例1～4及び比較例1～4

下記組成の材料をボールミルで混合後、加圧ニーダーにて熔融混練し、冷却後、通常の粉碎・分級工程を経て平均粒径11 μ mのトナーを調製した。

<組成>

実施例1

樹脂A	89部
カーボンブラック「カーボンブラック844 (三菱化成社製)」	6部

一用スチレン-アクリル共重合樹脂(架橋タイプ、高化式フローテスター軟化温度130.2℃)に変える以外は全く同様。

比較例4

実施例1における樹脂Aをエポキシ樹脂「エポコート1007(油化シェル社製)」に変える以外は全く同様。

以上の実施例1～4で得られたトナーをそれぞれトナー1～トナー4とし、比較例1～4で得られたトナーをそれぞれ比較トナー1～比較トナー4とする。

以上のトナー各々39gと樹脂被覆された鉄粉1261gと流動化剤7gとを混合して現像剤を調製し、それぞれの現像剤の摩擦帯電量をブローオフ法にて測定した。そして、市販の電子写真複写機(感光体は有機系感光体、定着ローラーの回転速度は255mm/sec、定着装置中のヒートローラー温度を可変にし、オイル塗布装置を除去したもの)にて画像出しを行った。

定着温度を120℃～220℃にコントロールし、

荷電制御剤「ニグロシンベースEX (オリエント化学社製)」	2部
ワックス「ビスコール550P (三洋化成社製)」	3部

実施例2

実施例1における樹脂Aを樹脂Bに変える以外は全く同様。

実施例3

実施例1における樹脂Aを樹脂Cに変える以外は全く同様。

実施例4

実施例1における樹脂Aを樹脂Dに変える以外は全く同様。

比較例1

実施例1における樹脂Aを樹脂Fに変える以外は全く同様。

比較例2

実施例1における樹脂Aを樹脂Cに変える以外は全く同様。

比較例3

実施例1における樹脂Aをトナーバインダ

画像の定着性、オフセット性を評価した結果を表1に示す。

ここでの最低定着温度とは底面が15mm×7.5mmの砂消しゴムに500gの荷重を載せ、定着機を通して定着された画像の上を5往復こすり、こする前後でマクベス社の反射濃度計にて光学反射密度を測定し、以下の定義による定着率が70%を越える際の定着ローラーの温度をいう。

$$\text{定着率} = \frac{\text{こすった後の像濃度}}{\text{こする前の像濃度}}$$

また、保存安定性については、各トナーを50℃、相対湿度40%の条件下で24時間放置したときの凝集の発生の程度を評価した。その結果も表1に示す。

また、耐塩化ビニル移行性については、定着後の画像を塩化ビニルシートにはさみ100g/cm²の荷重を与え40℃の下、1週間放置した時の画像及び塩化ビニルシートの汚染状態を評価した。その結果も表1に示す。

また、環境安定性については、高温高湿(35

で、85%RH)及び低温低湿(10℃、15%RH)での画像安定性について評価した。その結果も表1に示す。

表 1

トナー	摩擦帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	最低定着温度 (℃)	低温オフセット 消滅温度(℃)	高温オフセット 発生温度(℃)	保存安定性	耐摩化ビニル 移行性	環境安定性
トナー 1	+14.2	154	147	220 <	良 好	汚染なし	良 好
トナー 2	+13.8	155	145	220 <	良 好	汚染なし	良 好
トナー 3	+15.5	152	145	220 <	良 好	汚染なし	良 好
トナー 4	+14.0	158	148	220 <	良 好	汚染なし	良 好
比較トナー 1	+14.4	152	148	155	やや良	わずかに汚染	良 好
比較トナー 2	+ 2.1	約160 *	約150 *	約220 < *	良 好	汚染なし	— *
比較トナー 3	+15.0	185	170	210	やや良	はげしい汚染	不 可
比較トナー 4	+13.0	163	155	160	やや良	汚染なし	不 可

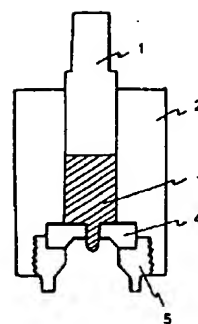
注) * : 比較トナー 2 については、トナーの帯電量が低すぎる為、鮮明な画像が得られず、正確な数値及び評価は得られていない。

4. 図面の簡単な説明

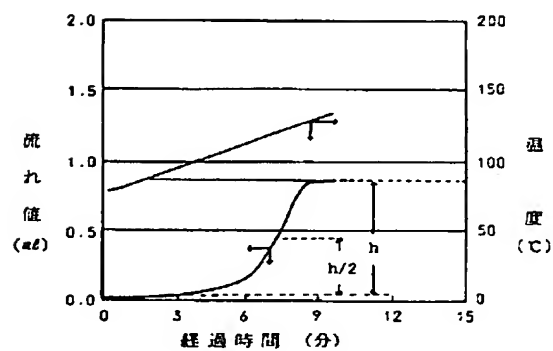
第1図は高化式フローテスターの要部を示す略示断面図、第2図はフローテスターのブランジャー降下量（流れ値）－温度曲線である。

- 1 … ブランジャー
- 2 … シリンダー
- 3 … 試料
- 4 … ノズル
- 5 … ノズル押え

第 1 図



第 2 図



出願人代理人 古 谷 肇